

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表 2003-514374

(P 2003-514374A)

(43) 公表日 平成15年4月15日 (2003. 4. 15)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | 識別記号           | F I                    | テ-マ-ド (参考)                     |
|----------------------------|----------------|------------------------|--------------------------------|
| H 0 1 L 21/304             | 6 2 2<br>6 2 1 | H 0 1 L 21/304         | 6 2 2 D 3C047<br>6 2 1 D 3C058 |
| B 2 4 B 37/00<br>57/02     |                | B 2 4 B 37/00<br>57/02 | H                              |
| C 0 9 K 3/14               | 5 5 0          | C 0 9 K 3/14           | 5 5 0 D                        |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 有          |                | (全 4 6 頁) 最終頁に続く       |                                |

(21) 出願番号 特願2001-535479 (P2001-535479)  
(86) (22) 出願日 平成12年11月3日 (2000. 11. 3)  
(85) 翻訳文提出日 平成14年5月2日 (2002. 5. 2)  
(86) 国際出願番号 PCT/US00/30354  
(87) 国際公開番号 W001/032794  
(87) 国際公開日 平成13年5月10日 (2001. 5. 10)  
(31) 優先権主張番号 09/434, 146  
(32) 優先日 平成11年11月4日 (1999. 11. 4)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CN, JP, KR, SG

(71) 出願人 アドバンスド・マイクロ・デバイス・インコーポレイテッド  
ADVANCED MICRO DEVICES INCORPORATED  
アメリカ合衆国、94088-3453 カリフォルニア州、サニイバイル、ピィ・オー・ボックス・3453、ワン・エイ・エム・ディ・プレイス、メイル・ストップ・68 (番地なし)  
(74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機添加剤含有のTAバリアスラリー

## (57) 【要約】

銅メタライゼーションの際の化学機械研磨 (CMP) に対するTAバリアスラリーは、沈殿および銅ステインの形成を抑止する有機添加剤を含む。この有機添加剤はシリカまたは銅の表面に複数の強い吸着結合を形成する化合物の種類から選択され、それは反応性種に対して高度の表面カバレッジを提供することによって可能性のある反応部位を占有し、またそれは新たな結合生成をもたらす2つの反応物分子間の衝突を立体的に妨げるように大きさを定められる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 銅およびシリカを含む集積回路メタライゼーション構造におけるTaバリア層を研磨するための化学機械研磨（CMP）スラリーであって、前記CMPスラリーは

水性媒質に懸濁される研磨剤粒子と、

銅腐食抑制化合物とを含み、

前記CMPスラリーは分子を含む有機添加剤を付加的に含み、前記添加剤分子は前記シリカおよび前記銅からなる群の少なくとも1つに吸着しかつ複数の吸着化学結合を形成し、

前記有機添加剤は前記銅と、前記シリカと、前記銅腐食抑制化合物との化学反応を抑止することを特徴とする、CMPスラリー。

【請求項2】 前記研磨剤粒子はシリカであり、前記銅腐食抑制化合物はトリアゾール含有化合物である、請求項1に記載のCMPスラリー。

【請求項3】 前記吸着化学結合は水素結合を含む、請求項1に記載のCMPスラリー。

【請求項4】 前記有機添加剤は、

ポリビニルアルコール（PVA）と、PVA-ポリ（ビニルアセテート）共重合体と、PVA-ポリエチレン共重合体と、ソルビトールと、グリセロールと、ポリアクリルアミド（PAA）と、エチレングリコールと、ジ（エチレングリコール）と、ポリ（エチレングリコール）（PEG）と、グリセロールエトキシレート（GEO）と、ジメチルシロキサン-エチレンオキシド共重合体（DMSiO-EO）と、ポリエチレンオキシド界面活性剤と、ポリエチレンオキシド界面活性剤のペルフルオロ化類似物と、グリセロールプロポキシレート（GPO）とからなる群より選択される、請求項2または3に記載のCMPスラリー。

【請求項5】 前記有機添加剤は、ジメチルシロキサン-エチレンオキシド共重合体（DMSiO-EO）と、オクチルフェノールポリエチレンオキシドと、ノニルフェノールポリエチレンオキシドと、ポリオキシエチレンラウリルエーテルと、ポリオキシエチレンセチルエーテルと、これらのうちいずれかのペルフルオロ化類似物とからなる群より選択される非イオン界面活性剤を含む、請求項

4に記載のCMPスラリー。

【請求項6】 前記吸着化学結合は静電結合である、請求項1に記載のCMPスラリー。

【請求項7】 前記有機添加剤は有機アミンである、請求項6に記載のCMPスラリー。

【請求項8】 前記有機添加剤は、  
PVA-18000と、DMSiO-EOと、GPO-1500と、PEG-10000と、PAA-10000とからなる群より選択される、請求項2に記載のCMPスラリー。

【請求項9】 前記研磨剤はキャボットSC113シリカ懸濁液である、請求項4、5または7のいずれかに記載のCMPスラリー。

【請求項10】 請求項1から9のいずれかに記載のCMPスラリーを用いる、銅およびシリカを含む集積回路メタライゼーション構造におけるTaバリア層を研磨するためのCMPプロセス。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【技術分野】**

この発明は、集積回路の製造に関し、具体的には銅メタライゼーションで使用する金属構造の化学機械研磨に用いられるスラリーに関する。

**【0002】****【背景技術】**

集積回路装置が小型化され、半導体装置のジオメトリが0.18ミクロン最小フィーチャサイズに近づき、回路速度および性能が向上するにつれて、好ましい電気配線材料としてアルミニウムが銅に取り替えられた。より低い配線抵抗率、優れたエレクトロマイグレーション抵抗、および、バイアおよびコンタクトを効率的に満たすことを可能にする優れた堆積特性への必要性に答えるために、シリコン集積回路内の配線材料として銅が用いられるようになった。

**【0003】**

銅メタライゼーション構造はしばしば、図1で示されるダマシンとして知られるプロセスによって形成される。層間絶縁膜（ILD）として知られる絶縁層が多層メタライゼーション構造内の金属層を分離する。底部層4および上部の低誘電率層6から成り得るILD誘電体層2は、金属ラインが嵌め込まれるエッチングされた領域8をその中に有する。バリア層10が堆積されて、これが金属ラインから誘電体への銅の拡散を妨げるように働く。このバリア層は一般的にはTaまたはTa化合物から成る。次に一般的には銅シード層が堆積され、それに続いて、電気めっきされた銅層14が堆積される。次に、余分な銅が化学機械研磨（CMP）として知られるプロセスによって除去される。CMPは、化学的なエッチング液が表面を選択的に攻撃する間に同時に表面を研磨することによって、長距離および短距離にわたっての表面材料の除去を向上させる。この目的のために、CMPは研磨剤と化学的に活性な成分との両者を含む研磨スラリーを利用する。

**【0004】**

典型的には、銅ダマシン処理では、2つのステップでCMPを行なう。第1の

CMPステップはウェハ表面から余分な銅を除去し、さらには、下にあるバリア層10の一部またはすべてを除去し得る。次に、一般的には第2のCMPステップが以下の目標とともに行なわれる。その目標はすなわち、1) Cuライン間の誘電体面から導電Ta層を完全に除去すること、2) 表面を平坦化して図2で示されるCuディッシングおよび侵食を補償することである。第2の目標を達成するために、第2のCMPステップでは、選択的にSiO<sub>2</sub>の研磨速度をCuの研磨速度よりも速くして過剰な研磨の間のCuディッシングを補償しなければならない。

#### 【0005】

これらの構造的な目標と等しく重要なものは、表面の損傷／粗さと表面上の異物との両者に関する、研磨された表面の、すなわちCuとSiO<sub>2</sub>との両者の質である。ポストCMP洗浄は除去可能な固体材料およびイオン混入にしか対処できない。

#### 【0006】

Taバリア研磨のためのスラリー中で用いられる好ましい研磨剤はシリカであるが、アルミナ等の他の研磨剤も用いられてきた。他のCMP応用で通常用いられるアルミナ研磨剤の代わりにシリカ研磨剤を用いることの利点は、1) 向上したTa除去速度、2) 平坦化のために酸化絶縁膜を研磨することに関してのより優れた能力、3) 酸化膜およびCu表面に対する損傷を最小にできる可能性を含む。これらのすべての利点は、シリカの高い化学反応性の結果であり、アルミナ研磨剤を用いたときよりも研磨剤の機械的成分に対する化学的成分比率が結果としてより高い。Si-O-Si結合からSi-OH HO-Siへの加水分解、および逆の化学プロセス、つまり、Si-OH HO-SiからSi-O-Si + H<sub>2</sub>Oへの縮合によって、R. K. アイラー (R. K. Iler) による「シリカの化学」(“The Chemistry of Silica”) (ウィリーインターサイエンス (Wiley-Interscience)、1979年、ニューヨーク) で記載されているような、十分な記録が残されたシリカの化学の多くの基礎が形成されている。しかし、この高い化学反応性によって、シリカを含んでの望ましくない反応がウェハ表面上で起こることを防止することに関しての難題が投げかけられている。

## 【0007】

Taバリア研磨のために用いられる典型的なシリカ研磨スラリーは、水性媒質中に懸濁された50-300nm直径のシリカ粒子を含む。研磨の間および研磨の後の銅の腐食という問題を避けるために、ベンゾトリアゾールまたは1, 2, 4-トリアゾール等の銅腐食抑制化合物が典型的にはスラリー媒質中に溶解されており、懸濁液のpHは、最も低い腐食速度を生じさせると経験的に認められた範囲であるpH7からpH10.5の間の値に調整される。研磨プロセスの副生成物は結果として、スラリー配合剤(formulating slurry ingredients)に加えて、溶解されたシリカ、溶解された銅、および溶解されたタンタルを含むスラリー媒質となる。

## 【0008】

先行技術では、シリカスラリーを用いての銅フィーチャのCMPの後、さらには、SiO<sub>2</sub>が存在したときのアルミナスラリーを用いての銅フィーチャのCMPの後、2種類の固形欠陥(solid defects)がみられた。これらの欠陥は沈殿物と銅ステイン(汚れ)とを含む。スラリー中で腐食抑制トリアゾール化合物を用いることによってこれらの欠陥の発生が著しく拡大されるということが認められた。部分的に導電材料から成る沈殿した残留物は、たとえば短絡および/または線間の漏れ(line-to-line leakage)を引起すことによって、装置の歩留りおよび信頼性に悪影響を及ぼす。残留物および沈殿物はさらに、誘電体バリアが銅ラインの上面を効率的に密封することを妨げ、結果として誘電体への銅の拡散が生じ、銅原子に表面エレクトロマイグレーション経路を提供することとなる。

## 【0009】

## 【発明の開示】

この発明の1つの局面は、シリカ沈殿物および銅ステインの発生をより少なくする、集積回路処理中の銅メタライゼーションでTaバリア層を研磨するためのCMPスラリーを改良することである。

## 【0010】

この発明のさらなる局面は、腐食抑制トリアゾール化合物、さらにはシリカ研磨剤を含みかつシリカ沈殿物および銅ステインの発生をより少なくする、集積回

路処理中の銅メタライゼーションでTaバリア層を研磨するためのCMPスラリーを提供することである。

#### 【0011】

この発明のさらなる局面は、シリカ、トリアゾール、および銅の間の化学反応を抑制する、集積回路処理中の銅メタライゼーションでTaバリア層を研磨するためのCMPスラリーを提供することである。

#### 【0012】

この発明のこれらの局面は、シリカトリアゾール銅反応を抑制する少なくとも1つのさらなるスラリー成分を含む、銅メタライゼーションの下にあるTaバリア層の研磨のためのCMPスラリーによって提供される。1組の化学化合物がCMPスラリー中でうまく用いられて前記反応を抑制したが、これらは、高度な表面カバレッジでもって重合シリカ分子の表面への水素結合を形成し、かつ銅ヒドロキソ種に吸着する有機化合物を含む。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の態様】

化学文献は、銅およびタンタルの元素等の多塩基金属イオンに対する強い化学結合を形成しやすいというシリカの傾向を説明している。銅塩溶液は、5よりも高いpH値でシリカとともに凝固または共沈するとして知られている。さらに、CMP後に残る化学的に酸化された銅表面は、沈殿反応が今にも起こり得る核生成部位を提供する。

#### 【0014】

トリアゾール含有スラリーを用いてのCMP後に検出される沈殿した残留物は、以下で「シリカ沈殿物」と呼ばれるシリカ／銅 水酸化物／トリアゾールと、以下で「銅ステイン」と呼ばれる銅／トリアゾールとを含む。図3は、シリカ沈殿物8および銅ステイン20を示す、Ta CMP後の銅ライン16のSEM写真の図である。これらの残留物は、表面上で化学的に成長し、ポストCMP洗浄中に容易に除去されるものではない。

#### 【0015】

この発明では、シリカ沈殿物および銅ステインの形成を引起す、トリアゾール

、シリカ、および銅の間の化学反応を抑止するために、さらなるスラリー成分を含むことによってTaスラリー化学物質を再製作する。シリカと銅との間の化学反応、または、2つのうち的一方または両者とトリアゾールとの間の化学反応を抑制することは、1組の化学種のうちの1つを加えることによって達成され、前記種の各々はいくつかの特性を示す。第1の特性は、化学種がシリカ表面および／または銅水酸化物表面に強く吸着することである。吸着化学種の第2の特性は、反応種に対する高度な表面カバレッジを提供する能力であり、これによって可能性のある反応部位が占有される。シリカ／銅反応の抑制度合いに影響を及ぼす第3の特性は、吸着分子の大きさである。最適な大きさにされた吸着剤は、結果として新しい結合生成につながる2つの反応物分子間の衝突を立体的に妨げる。

#### 【0016】

以下で説明される添加剤は、中性酸素原子、すなわち負に帯電したO種、またはOH（ヒドロキシル）基のいずれかに結合されたシリコン原子から成るシリカ表面とのその相互作用によって主に分析される。シリカはシリカスラリー粒子、またはCMPからの溶解したシリカ副生成物であり得る。銅ステインは銅は含むがシリカは含まないと判断されたため、銅ステインを抑制するためには、添加剤はまた、銅表面または溶液中の銅イオンへの同様の結合を形成しなければならない。酸化された銅表面は、中性酸素原子またはOH基に結合している銅原子を含む種の組合せを含む。さらに、溶液中の水性銅イオンは、銅イオンに結合している水分子の1つまたはそれ以上を取換えるヒドロキシル基を含み得る。銅表面とシリカ表面との上の表面酸素とOHとの同様の結合および配置のために、上述の特性に従ってシリカ表面に吸着する添加剤は、銅表面および／または溶液中の銅イオン上で同様の結合挙動を示す。

#### 水素結合添加剤

上述の3つの特性のうちのいくつかまたはすべてを示す化学種の分類は、重合シリカ分子の表面および銅（ヒドロキシ）種の表面への多重水素結合を形成する有機化学物質を含む。

#### 【0017】

水素原子が、酸素、窒素、またはフッ素等の陰性が非常に強い原子に結合され



るならば、それは1対の非結合電子を有する別の陰性原子とともに別の弱い結合を形成することができる。水素結合と呼ばれるこの相互作用は、共有結合またはイオン結合よりも弱い化学結合である。なぜならば、水素結合の解離エネルギーは約7 kcal/molにすぎないためである。しかし、水素結合は分子間の通常のファンデルワールス結合よりはずっと強い。

#### 【0018】

重合シリカ分子表面および／または銅（ヒドロキシ）種表面への多重水素結合を形成する上述の有機化学物質の分類からのいくつかの化学種は、Taバリア層CMPのためのスラリー中でうまく用いられてシリカ沈殿物および銅ステインの形成を抑止し得るということが示されてきた。これらの化学種は、

1. ポリ（ビニルアルコール）、98%加水分解
2. ポリアクリルアミド
3. ポリ（エチレングリコール）
4. ジメチルシロキサン-エチレンオキシド共重合体
5. グリセロールプロポキシレート

を含む。これらの種の各々の化学的性質およびテストは別々に扱われる。

1. ポリ（ビニルアルコール）、98%加水分解

この化合物は、13,000から23,000の分子量、平均18,000の分子量を有する形でテストされた。この化合物の略記はPVA-18000で表される。その化学構造は $[-CH_2CH(OH)-]_{400}$ である。図4Aは、PVA分子22とシリカ表面24との間の結合配置と考えられるものを示す。アルコール分子のバックボーン26を形成する $CH_2-CH$ 結合は線状というよりはむしろ四面体であり、長い紐のような構造が生成され、これが繰返し重なり合って(wrap)準球体構造へと形成される。多数の突出したヒドロキシル(OH)基28が、シリカ粒子上の表面酸素原子30とともに多重水素結合を形成する。これによって、分離しにくい大きな多重結合された錯体が形成される。

#### 【0019】

PVA-18000を含む4つの異なるTaバリアスラリー調合物がテストされた。その各々は、キャボット社(Cabot Corporation)によって製造されたキ

キャボット (Cabot) SC113と呼ばれるシリカ研磨剤を含む。キャボットSC113は、 $H_2O$ 中13+/-0.5wt%シリカ含有で、かつごくわずかなKOHを含んでpHを10.3に調整するシリカの水性懸濁液である。シリカ粒子の大きさ分布は、体積平均で標準偏差63nmの平均値204nmを有する。スラリー調合物のうちの2つはまた、少量のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (NaDBS)、シリカへのPVAの吸着を高めると文献で示されたアニオン界面活性剤を含む。以下で説明されるすべてのスラリー組成では、キャボットSC113シリカ懸濁液以外の化合物の重量パーセントが示され、スラリーの残りはキャボットSC113から成る。

#### 【0020】

すべてのテストされる添加剤に対して、以下で記載される同じ対照スラリーが用いられる。

#### 【0021】

テストされたスラリー調合物は以下の通りである。

スラリーF：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

PVA-18000 (0.11wt%)

$H_2O$  (4.35wt%)

スラリーG：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

PVA-18000 (0.55wt%)

$H_2O$  (4.33wt%)

スラリー1a：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

PVA-18000 (0.22wt%)

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (0.05wt%)

$H_2O$  (4.34wt%)

スラリー1b：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

PVA-18000 (0.55wt%)

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (0.13wt%)

H<sub>2</sub>O (4.33wt%)

対照スラリー：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

H<sub>2</sub>O (4.36wt%)

対照スラリーを含めて、これらのスラリーの各々のpHは8.9+/-0.1である。上述の組成のすべては結果として、シリカ粒子の大きさ分布に関して2ヵ月より長い期間安定するコロイド懸濁液となる。

#### 【0022】

標準的なCuダマシンプロセスを用いたとき、上述のスラリーのすべては以下の点で評価された。すなわち、1) パターン形成されないCu、Ta、およびSiO<sub>2</sub>膜の研磨速度、2) 第2のステップのTa研磨を用いたときに結果として得られるCuラインディッシングおよびCuパターン侵食の度合い、3) Cuフィーチャ上に沈殿残留物を生成させるスラリーの傾向について、評価された。これらの、かつ他のすべてのテストされたスラリーについての結果は、明細書の最後の表1でまとめられている。視覚（光学顕微鏡）およびSEM検査を用いたとき、スラリーF、G、1a、または1bについては、いかなるウェハ位置にもシリカ沈殿物または銅ステイン残留物は認められない。対照的に、対照Taバリアスラリーでは結果としてウェハ全体にわたって位置する多量のシリカ沈殿物およびステイン（汚れ）残留物が生じる。同じ対照Taバリアスラリーが以下で説明されるすべての実験で用いられる。

#### 【0023】

PVAは約9000から186,000の間の範囲の平均分子量を備えて存在し、それはまたポリ（ビニルアセテート）とポリエチレンとの両者を備えての共重合体の形で存在する。PVAのこれらの他の形も沈殿抑制剤として働くと考えられる。18,000以上の分子量を備えるPVAまたは他の重合アルコールが最も有効であるが、10,000よりも大きい分子量も許容範囲内にあると考えられる。0.1wt%以上の濃度が有効であると考えられるが、時として0.0

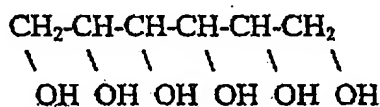
1wt%というほど低いものであってもよい。

【0024】

より低い分子量のアルコールおよび糖もシリカ沈殿および銅ステインを抑止するための適切な候補である。より低い分子量の糖、ソルビトールを用いるT aスラリー調合物がテストされた。ソルビトールは以下の化学構造を有し、

【0025】

【化1】



【0026】

これはヒドロキシル基を通してのシリカへの水素結合を可能にする。

テストされたスラリー調合物は以下の通りである。

スラリー4b：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

ソルビトール (1.00wt%)

H<sub>2</sub>O (4.31wt%)

このスラリーからの結果は表1でまとめられている。ソルビトールを加えることは、対照T aスラリーと比べると、ウェハ上で見られるシリカ沈殿および銅ステインの度合いを減じるのに有効であった。しかし、いくつかの沈殿残留物は残ってしまうため、ソルビトールの使用は沈殿物を防ぐにはPVA-18000ほどは有効ではないと判断される。多くの他の低い分子量、ヒドロキシル含有化合物、例によるとグリセロールが、いくつかの度合いの沈殿物抑止を示すと考えられる。

## 2. ポリアクリルアミド

この化合物は、平均分子量10,000を有する第1の形で、さらには平均分子量1500を有する第2の形で、テストされた。これらの化合物のための略記はそれぞれ、PAA-10000およびPAA-1500で表される。これらの化学構造はそれぞれ  $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CONH}_2)-]_{-141}$  および  $[-\text{CH}_2\text{CH}$

(CONH<sub>2</sub>)<sup>-</sup>]<sub>-21</sub>である。図4Bは、PAA分子32とシリカ表面24との間の結合配置と考えられるものを示す。PAA分子のバックボーン34を形成するCH<sub>2</sub>-CH結合は線状というよりはむしろ四面体であり、長い紐状の構造が生成され、これが繰返し重なり合って準球体構造へと形成される。PAA分子は、以下の2つの態様のうちの1つでアミド官能基36を通してシリカに水素結合され得る。すなわち、1) そのアミド水素38を通してシリカ表面24上の架橋酸素原子30に、または2) そのカルボニル酸素40を通してシリカ表面24上のシラノール部位42に、水素結合され得る。多重水素結合が形成され、それにより、分離しにくい大きな多重結合された錯体が形成される。

#### 【0027】

PAA-10000およびPAA-1500を含む4つの異なるTaスラリー調合物がテストされた。

#### 【0028】

テストされたスラリー調合物は以下のとおりである。

スラリー12a: キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

PAA-10000 (0.10wt%)

H<sub>2</sub>O (4.45wt%)

スラリー12b: キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

PAA-10000 (1.00wt%)

H<sub>2</sub>O (5.25wt%)

スラリーD: キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

PAA-1500 (0.10wt%)

H<sub>2</sub>O (4.45wt%)

スラリーE: キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

PAA-1500 (1.00wt%)

$\text{H}_2\text{O}$  (5. 25 wt %)

これらのスラリーの各々のpHは8. 9+/-0. 1である。上述の組成のすべては結果として、シリカ粒子の大きさ分布に関して2ヵ月より長い期間安定するコロイド懸濁液となる。標準的なCuダマシンプロセスを用いたとき、上述のスラリーのすべては以下の点で評価された。すなわち、1) パターン形成されないCu、Ta、および $\text{SiO}_2$ 膜の研磨速度、2) 第2のステップのTa研磨を用いたときに結果として得られるCuラインディッシングおよびCuパターン侵食の度合い、3) Cuフィーチャ上に沈殿残留物を生成させるスラリーの傾向について、評価された。結果は表1でまとめられている。視覚およびSEM検査を用いたとき、スラリー12bについてはいかなるウェハ位置にもシリカ沈殿物または銅ステイン残留物は認められない。スラリー12a、D、およびEを用いて研磨されたウェハは中程度のシリカ沈殿物とステイン（汚れ）とを示すが、対照スラリーを用いたときにウェハ上に存在するものよりは少ない。この結果によって、スラリー中の重合体濃度と重合体分子の重量または大きさとの両者が、ポリアクリルアミドの使用時の沈殿残留物の抑止に重要なファクタであることが示される。沈殿物／残留物抑止剤としてポリアクリルアミドを用いるとき、0. 1 wt %以上の濃度で1500以上の分子量が有効であると考えられる。

### 3. ポリ（エチレングリコール）

この化合物は、平均分子量10,000を有する第1の形、平均分子量1000を有する第2の形、および平均分子量200を有する第3の形で、テストされた。これらの化合物のための略記はそれぞれ、PEG-10000、PEG-1000、およびPEG-200で表される。これらの化学構造はそれぞれ、 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{-227}\text{OH}$ 、 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{-22}\text{OH}$ 、および $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{-4}\text{OH}$ である。図4Cは、PEG分子44とシリカ表面24との間の結合配置と考えられるものを示す。PEG分子のバックボーン46を形成する $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ は線状というよりはむしろ四面体であり、長い紐のような構造が形成され、これが繰返し重なり合って準球体構造へと形成される。PEG分子はエーテル酸素48を通してシリカに、シリカ表面24上のシラノール部位42に、水素結合される。多重水素結合が形成され、それによって、分離しにくい大きな多重

結合された錯体が形成される。

【0029】

PEG-10000、PEG-1000、およびPEG-200を含む6つの異なるTaバリアスラリー調合物がテストされた。

【0030】

テストされたスラリー調合物は以下の通りである。

スラリー11a：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

PEG-10000 (0.10wt%)

H<sub>2</sub>O (4.35wt%)

スラリー11b：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

PEG-10000 (1.00wt%)

H<sub>2</sub>O (4.31wt%)

スラリー2b：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

PEG-1000 (0.10wt%)

H<sub>2</sub>O (4.35wt%)

スラリー2d：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

PEG-1000 (1.00wt%)

H<sub>2</sub>O (4.31wt%)

スラリー2a：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

PEG-200 (0.10wt%)

H<sub>2</sub>O (4.35wt%)

スラリー2c：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

PEG-200 (1.00wt%)

H<sub>2</sub>O (4.31wt%)

これらのスラリーの各々のpHは8.9+/-0.1である。上述の組成のすべては結果として、シリカの大きさ分布に関して2ヵ月より長い期間安定するコロイド懸濁液となる。

【0031】

標準的なCuダマシンプロセスを用いたとき、上述のスラリーのすべては以下の点で評価された。すなわち、1) パターン形成されないCu、Ta、およびSiO<sub>2</sub>膜の研磨速度、2) 第2のステップのTa研磨を用いたときに結果として得られるCuラインディッシングおよびCuパターン侵食の度合い、3) Cuフイーチャ上に沈殿残留物を生成させるスラリーの傾向について、評価された。結果は表1でまとめられている。視覚およびSEM検査を用いたとき、スラリー11bについてはいかなるウェハ位置にもシリカ沈殿物または銅ステイン残留物は認められない。スラリー11aは、1つのウェハ上の1つの部位のみでの統計的異常値を除いては等しく優れた結果を示した。スラリー2a、2b、および2dを用いて研磨されたウェハは少量のシリカ沈殿物およびステインを示すが、これは対照スラリーを用いたときにウェハ上に存在するものよりもずっと少ない。スラリー2cを用いて研磨されたウェハは中程度のシリカ沈殿物およびステインを示すが、これは対照で存在するものよりも少ない。これらの結果によって、PEGは残留物/沈殿物抑制剤として200よりも大きな分子量および0.1wt%よりも高い濃度で有効であることが示される。

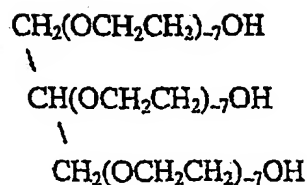
【0032】

ポリ(エチレングリコール)に密接に関係した化合物、つまりポリ(エチレングリコール)の構造異性体または低分子量のエチレングリコールエーテル化合物を含む4つのさらなるTaバリアスラリー調合物がテストされた。スラリー6cおよびスラリー6dは、略記GEO-1000で表されるグリセロールエトキシレートMn1000、PEG-1000に対する構造異性体を用いて調合された。その化合物は以下の分子構造を有する。

【0033】

【化2】





## 【0034】

図4Dは、GEO分子49とシリカ表面24との結合配置と考えられるものを例示する。GEO分子はPEG分子と同様にシリカ表面に結合し、GEOエーテル酸素50がシリカ表面24のシラノール部位42と水素結合を形成する。

## 【0035】

スラリー6aおよびスラリー6bはジ（エチレングリコール）を用いて調合され、これはDEGの指定略語を有する低分子量化合物であり、分子構造（HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>）<sub>2</sub>Oを有する。図4Eは、DEG分子51とシリカ表面24との結合配置と考えられるものを例示する。

## 【0036】

テストされたスラリー調合物は以下のとおりである。

スラリー6c：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール（1.54wt%）

GEO-1000（0.10wt%）

H<sub>2</sub>O（4.35wt%）

スラリー6d：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール（1.54wt%）

GEO-1000（1.00wt%）

H<sub>2</sub>O（4.31wt%）

スラリー6a：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール（1.54wt%）

DEG（0.10wt%）

H<sub>2</sub>O（4.35wt%）

スラリー6b：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール（1.54wt%）

DEG (1.00 wt %)

H<sub>2</sub>O (4.31 wt %)

これらのスラリーの各々のpHは8.9+/-0.1である。前述の組成物はすべてコロイド懸濁液となり、それは2ヶ月よりも長時間にわたってシリカの大きさ分布に関して安定である。

#### 【0037】

標準化したCuダマシンプロセスを用いて、前述のスラリーすべてを、1) それらのパターン形成されないCu、TaおよびSiO<sub>2</sub>膜の研磨速度と、2) 第2のステップとしてTa研磨が用いられるときの結果として生じるCuラインディッシングおよびCuパターン侵食の度合いと、3) スラリーがCuフィーチャ上に沈殿残留物を生成する傾向とに対して評価した。その結果を表1に要約する。

#### 【0038】

スラリー6a、6bおよび6dによって研磨したウェハは中程度のシリカ沈殿およびステインを示すが、それは対照に存在するものよりは少ない。しかし、スラリー6cによって研磨したウェハは対照と比較したときに沈殿の程度の改善が殆ど見られない。

#### 【0039】

##### 4. ジメチルシロキサン-エチレンオキシド共重合体

この化合物に対する略記はDMSiO-EOと表わされる。その化学構造は (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO{SiO(CH<sub>3</sub>)[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>OCH<sub>3</sub>]}<sub>m</sub>{SiO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>n</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>である。その分子量は600から1000の範囲である。図4Fは、DMSiO-EO分子52とシリカ表面24との結合配置と考えられるものを例示する。DMSiO-EO分子は、シリカ表面24のシラノール部位42に対するエーテル酸素54を通じてシリカに水素結合する。DMSiO-EOは古典的な界面活性剤分子である。その分子量の75%はポリエチレンオキシド枝56を含み、それは親水性であり、すなわち水と容易に反応するかまたは水に溶解する。分子量の残り25%はシリコンの尾58を含み、それは疎水性であり、すなわち水と反応できないかまたは水に溶解できない。

。この分子のこれら2つの成分の結果として、完全なDMSiO-EO分子は水と混合するが、シリカ表面などの利用可能な表面を容易に被覆する。DMSiO-EOのこれらの界面活性剤特性によって、表面活性を有さないその他の水素結合分子よりも重合シリカおよび固体シリカ表面にかなりよく吸着する。したがって、減少したDMSiO-EO濃度レベルにおける有益な効果が期待される。

【0040】

DMSiO-EOを含む2つの異なるTaスラリー調合物がテストされた。

テストされたスラリー調合物は以下のとおりである。

【0041】

スラリー3a：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

DMSiO-EO (0.01wt%)

H<sub>2</sub>O (4.36wt%)

スラリー3b：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

DMSiO-EO (0.10wt%)

H<sub>2</sub>O (4.35wt%)

これらのスラリーの各々のpHは8.9+/-0.1である。前述の組成物の各々はコロイド懸濁液となり、それは2ヶ月よりも長時間にわたってシリカの大きさ分布に関して安定である。

【0042】

標準化したCuダマシンプロセスを用いて、前述のスラリーの各々を、1) そのパターン形成されないCu、TaおよびSiO<sub>2</sub>膜の研磨速度と、2) 第2のステップとしてTa研磨が用いられるときの結果として生じるCuラインディッシングおよびCuパターン侵食の度合いと、3) スラリーがCuフィーチャ上に沈殿残留物を生成する傾向とに対して評価した。その結果を表1に要約する。スラリー3bに対するあらゆるウェハ場所において、視覚およびSEM検査を用いてシリカ沈殿または銅ステイン残留物は認められない。スラリー3aによって研磨したウェハは非常に少ない程度の局在化したシリカ沈殿を示すが、それは対照

スラリーを用いたウェハに存在するものよりもかなり少なく、また銅ステインは示さない。これらの結果から、DMS i O-E Oは0.01wt%またはそれ以上の濃度に対して沈殿／残留物抑制剤として効果的であることが示される。

#### 【0043】

シリカ表面に結合するDMS i O-E O分子の部分はE O（エチレンオキシド）部分である。したがって、その結合は前述のP E GまたはG E O分子と等価である。界面活性剤DMS i O-E Oは0.01wt%において、等価の非界面活性剤P E GおよびG E O分子が0.1wt%において示したのと同じかまたはより良い結果を得ることが分かる。したがって、界面活性剤の添加剤を用いることによって、沈殿および残留物の抑止のための必要な添加剤濃度を減少できると結論付けられる。

#### 【0044】

DMS i O-E Oは、シリカおよび／または銅と水素結合でき、したがって沈殿残留物を抑止または防止する可能性を有するような種類の非イオン界面活性剤化合物を代表する。ポリエチレンオキシド（P E O）を含有するその他のこうした界面活性剤は次のものを含む。

#### 【0045】

オクチルフェノールポリエチレンオキシド

ノニルフェノールポリエチレンオキシド

ポリオキシエチレンラウリルエーテル

ポリオキシエチレンセチルエーテル

また、これらの化合物のペルフルオロ化類似物も存在する。これらの界面活性剤は、沈殿／残留物抑制剤としてDMS i O-E Oと同様に作用すると考えられる。

#### 【0046】

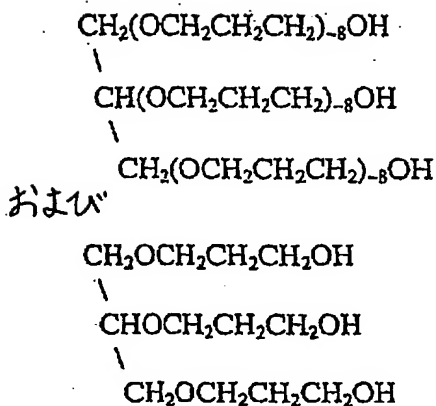
##### 5. グリセロールプロポキシレート

この化合物は、平均分子量1500の第1の形と、平均分子量260の第2の形とにおいてテストした。これらの化合物に対する略記はそれぞれG P O-1500およびG P O-260と表わされる。それらの化学構造はそれぞれ次のとお

りである。

【0047】

【化3】



【0048】

図4Gは、GPO分子60とシリカ表面24との結合配置と考えられるものを例示する。GPO分子は、シリカ表面24のシラノール部位42に対するエーテル酸素64を通じてシリカに水素結合する。グリセロールプロポキシレートは、前述のエチレングリコールエーテル化合物、グリセロールエトキシレートと構造的に類似している。各エーテル鎖単位における付加的な炭素原子が、この分子にエチレングリコールエーテルよりもわずかに大きい疎水性の特徴を与える。

【0049】

GPO-1500およびGPO-260を含有する4つの異なるTaバリアスラリー調合物がテストされた。

【0050】

テストされたスラリー調合物は以下のとおりである。

スラリー7b：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

GPO-1500 (0.10wt%)

H<sub>2</sub>O (4.35wt%)

スラリー7d：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

GPO-1500 (1.00wt%)

H<sub>2</sub>O (4.31wt%)

スラリー7a: キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

GPO-260 (0.10wt%)

H<sub>2</sub>O (4.35wt%)

スラリー7c: キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

GPO-260 (1.00wt%)

H<sub>2</sub>O (4.31wt%)

これらのスラリーの各々のpHは8.9+/-0.1である。前述の組成物はすべてコロイド懸濁液となり、それは2ヶ月よりも長時間にわたってシリカの大きさ分布に関して安定である。

#### 【0051】

標準化したCuダマシンプロセスを用いて、前述のスラリーすべてを、1) それらのパターン形成されないCu、TaおよびSiO<sub>2</sub>膜の研磨速度と、2) 第2のステップとしてTa研磨が用いられるときの結果として生じるCuラインディッシングおよびCuパターン侵食の度合いと、3) スラリーがCuフィーチャ上に沈殿残留物を生成する傾向とに対して評価した。その結果を表1に要約する。スラリー7dに対するあらゆるウェハ場所において、視覚およびSEM検査を用いてシリカ沈殿または銅ステイン残留物は認められない。スラリー7a、7bおよび7cによって研磨したウェハは少ない程度のシリカ沈殿およびステインを示すが、それは対照スラリーを用いたウェハに存在するものよりもかなり少ない。これらの結果に従うと、GPOは、分子量260またはそれ以上、および濃度0.1wt%またはそれ以上に対して、沈殿/残留物抑制剤として効果的であると考えられる。

#### 【0052】

##### 有機アミン

別のタイプのTaバリアスラリー添加剤は、残留物および沈殿形成を抑制する

と考えられる前述の水素結合有機添加剤の特徴のうちの3つを共有する。すなわち、

1. その添加剤化学種は、シリカおよび／または銅水酸化物の表面に強く吸着する。

【0053】

2. その添加剤は反応性種に対する高程度の表面カバレッジを示し、それによって可能性のある反応部位を占有する。

【0054】

3. その添加剤吸着分子は、新たな結合生成をもたらす2つの反応物分子間の衝突を立体的に妨げる大きさである。

【0055】

上記の3つの特徴を示す化学種のカテゴリは有機アミンを含み、それは重合シリカ分子および銅（ヒドロキシ）種の表面に水素結合ではなく強い静電結合を形成する。塩基性溶液中で、シリカはその表面に存在する弱酸性のシラノール（Si-OH）基の中和によって、正味負の電荷を獲得する。弱い塩基性のpH範囲（ $7 < \text{pH} < 10$ ）においては、多くの置換された有機アミンおよび重合アミンがアミン官能基のプロトン化によって水溶液中で正に帯電する。これらの化合物は強い静電結合を形成してシリカに吸着することが公知である。

【0056】

N, N-ジエチルシクロヘキシルアミンとして公知の第1の有機アミン化合物をTaバリアスラリー添加剤としてテストした。この化合物に対する略記はDCAと表わされる。その化学構造は $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ である。図4Hは、DCA分子66とシリカ表面24との結合配置と考えられるものを例示する。アミン官能基70中の窒素原子68の孤立電子対が $\text{H}^+$ 72に結合されることによって、DCA原子が正に帯電したイオンになる。シリカ表面24上の負に帯電したSiO-74がDCAイオン66に対する静電結合吸着部位を与える。

【0057】

DCAを含有する2つの異なるTaバリアスラリー調合物がテストされた。テストされたスラリー調合物は以下のとおりである。

## 【0058】

スラリー5a：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

DCA (0.10wt%)

H<sub>2</sub>O (4.35wt%)

スラリー5b：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

DCA (1.00wt%)

H<sub>2</sub>O (4.30wt%)

これらのスラリーの各々のpHは8.9+/-0.1である。前述の組成物は、時間に対するシリカの大きさ分布に関して不安定なコロイド懸濁液となる。調製の1日後に、両方のスラリーは容器の底に大きな綿状沈殿物の中程度の沈降を示す。

## 【0059】

関連する有機アミン化合物、すなわち枝分かれした重合有機アミンのポリエチレンイミン、Mn1800を用いて第3のTaバリアスラリーを調合した。この化合物に対する略記はPEI-1800と表わされる。その化学構造は $[-NHCH_2CH_2-]_x [-N(CH_2CH_2NH_2)CH_2CH_2-]_y$ である。図4Iは、PEI-1800分子76とシリカ表面24との結合配置と考えられるものを例示する。

## 【0060】

テストされたスラリー調合物は次のとおりである。

スラリー5c：キャボットSC113

1, 2, 4-トリアゾール (1.54wt%)

PEI-1800 (0.013wt%)

H<sub>2</sub>O (4.37wt%)

このスラリーのpHは約9である。上述の組成物は、時間によるシリカの大きさ分布に関して不安定なコロイド懸濁液となる。調製の7日後に、このスラリーは容器の底に大きな綿状沈殿物のかなりの量の沈降を示す。



## 【0061】

標準化したCuダマシンプロセスを用いて、前述のスラリーすべてを、1) それらのパターン形成されないCu、TaおよびSiO<sub>2</sub>膜の研磨速度と、2) 第2のステップとしてTa研磨が用いられるときの結果として生じるCuラインディッシングおよびCuパターン侵食の度合いと、3) スラリーがCuフィーチャ上に沈殿残留物を生成する傾向とに対して評価した。その結果を表1に要約する。スラリー5aおよび5cによって研磨したウェハは中程度のシリカ沈殿およびステインを示すが、それは対照スラリーを用いたウェハに存在するものよりは少ない。スラリー5bによって研磨したウェハは対照と比較したときに沈殿の程度の改善を示さなかった。

## 【0062】

これらの結果に従うと、有機アミンなどの静電結合する添加剤の使用はシリカ沈殿を抑制する作用をし得るが、このような添加剤に関連する静電荷はスラリーを不安定化して沈降をもたらす傾向があると考えられる。

## 【0063】

表1に、前述のテストされたスラリーすべての結果を要約する。この表には、スラリーの組成と、沈殿形成が見られたかどうかの表示と、SEM顕微鏡欠陥検査の要約とが含まれる。Cu、Taおよび酸化物の研磨速度、ならびにディッシング、侵食、およびCuライン突出の各々の値はテストされたすべてのスラリー調合物に対して許容可能であったため、これらは表には含まれない。

## 【0064】

## 【表1】

| スラリー<br>コード | 添加剤                          | 沈殿  | 視覚(顕微鏡)検査の要約                            |
|-------------|------------------------------|-----|---|
| 対照          | なし                           | Y   | ウェハ全体に多量のシリカ沈殿およびステン残留物                 |
| D           | 0.1%PAA-1500                 | Y   | 中程度の沈殿/ステン、対照スラリーより少ない                  |
| E           | 1.0%PAA-1500                 | Y   | 中程度の沈殿/ステン、対照スラリーより少ない                  |
| F           | 0.11%PVA-18000               | N   | シリカ沈殿または銅ステン残留物なし                       |
| G           | 0.55%PVA-18000               | N   | シリカ沈殿または銅ステン残留物なし                       |
| 1a          | 0.22%PVA-18000<br>0.05%NaDBS | N   | シリカ沈殿または銅ステン残留物なし                       |
| 1b          | 0.55%PVA-18000<br>0.13%NaDBS | N   | シリカ沈殿または銅ステン残留物なし                       |
| 2a          | 0.1%PEG-200                  | Y   | 少量の沈殿/ステン、対照スラリーよりかなり少ない                |
| 2b          | 0.1%PEG-1000                 | Y   | 少量の沈殿/ステン、対照スラリーよりかなり少ない                |
| 2c          | 1.0%PEG-200                  | Y   | 中程度の沈殿/ステン、対照スラリーより少ない                  |
| 2d          | 1.0%PEG-1000                 | Y   | 少量の沈殿/ステン、対照スラリーよりかなり少ない                |
| 3a          | 0.01%DMSiO-E0                | Y   | ごく少量の沈殿、対照スラリーよりかなり少ない                  |
| 3b          | 0.10%DMSiO-E0                | N   | シリカ沈殿または銅ステン残留物なし                       |
| 4b          | 1.0%ソルビトール                   | Y   | 中程度の沈殿/ステン、対照スラリーより少ない                  |
| 5a          | 0.1%DCA                      | Y   | 中程度の沈殿/ステン、対照スラリーより少ない                  |
| 5b          | 1.0%DCA                      | Y   | 対照スラリーに対する沈殿/ステン改善なし                    |
| 5c          | 0.013%PEI                    | Y   | 中程度の沈殿/ステン、対照スラリーより少ない                  |
| 6a          | 0.1%DEG                      | Y   | 中程度の沈殿/ステン、対照スラリーより少ない                  |
| 6b          | 0.1%DEG                      | Y   | 中程度の沈殿/ステン、対照スラリーより少ない                  |
| 6c          | 0.1%GE0-1000                 | Y   | 対照スラリーに対し殆ど沈殿/ステン改善なし                   |
| 6d          | 1.0%GE0-1000                 | Y   | 中程度の沈殿/ステン、対照スラリーより少ない                  |
| 7a          | 0.1%GP0-260                  | Y   | 少量の沈殿/ステン、対照スラリーよりかなり少ない                |
| 7b          | 0.1%GP0-1500                 | Y   | 少量の沈殿/ステン、対照スラリーよりかなり少ない                |
| 7c          | 1.0%GP0-260                  | Y   | 少量の沈殿/ステン、対照スラリーよりかなり少ない                |
| 7d          | 1.0%GP0-1500                 | N   | シリカ沈殿または銅ステン残留物なし                       |
| 11a         | 0.1%PEG-10000                | (N) | 1つのウェハの1つの部位を除き沈殿/ステンなし                 |
| 11b         | 1.0%PEG-10000                | N   | シリカ沈殿または銅ステン残留物なし                       |
| 12a         | 0.1%PAA-10000                | Y   | 中程度の沈殿/ステン、対照スラリーより少ない                  |
| 12b         | 1.0%PAA-10000                | (N) | 極微量の沈殿/ステンがある1つの部位を除き、シリカ沈殿または銅ステン残留物なし |

表1 添加剤の結果の要約

【0065】

スラリーF、G、1a、1b、3b、7dおよび11bを用いて優れた沈殿／

残留物特性が得られることが分かる。スラリー3a、11aおよび12bによって良い結果が得られる。これらの最良の結果は、0.11から0.55wt%の高分子量PVA-18000と、0.01-0.10wt%のDMSiO-EOと、1.0wt%のGPO-1500と、0.1-1.0wt%の高分子量PEG-10000と、1.0wt%の高分子量PAA-10000とを含むすべてのスラリーに対応する。低分子量PAAおよびPEGをその対応する高分子量添加剤と比較すると、より高い分子量とより良い残留物および沈殿抑止との相関が明らかに示される。より高い分子量における改善された抑止には少なくとも2つの可能な機構が存在する。1つの可能な機構は、より大きい吸着添加剤分子が反応物スラリー分子間の衝突を立体的に妨げるというものである。別の可能な機構は、重合体のシリカへの吸着／脱着プロセスの推定される動力学を伴う。より多数の結合部位を有するより高分子量の吸着剤は、たとえば水素結合のいくつかが破壊されても吸着したままでやすい傾向があると考えられる。したがってより大きい分子は脱着／吸着の頻度がより低い可能性があるため、その結果としてスラリー分子間の反応をより効果的に抑止する。最良の結果を得た添加剤よりもいずれも分子量が低いGEO1000、DEGおよびソルビトールを用いると残留物および沈殿抑止が比較的少ないことも、同様の議論によって説明されることが考えられる。

#### 【0066】

より低濃度のPAA-10000およびGPO-1500をより高濃度のそれらの添加剤と比較すると、より高い添加剤濃度とより良い残留物および沈殿抑止との相関が示される。これは、添加剤吸着による反応性分子の高い表面カバレッジが必要とされるためであると考えられる。表面活性剤添加剤DMSiO-EOは等価の非界面活性剤添加剤よりも低濃度で効果があるという観察によって、この説明が支持される。

#### 【0067】

##### 産業上の適用可能性

重合シリカ分子および／または銅（ヒドロキシ）種の表面と多重水素結合を形成する特定の有機化学物質のTaスラリーを添加することによって、シリカ沈殿

および銅ステインの形成が大きく抑止されることが示された。銅メタライゼーションラインにおけるこれらの欠陥をなくすかまたはかなり減少させることによって、信頼性が改善される。

#### 【0068】

我々の発明がここに記載される厳密な実施例に制限されることは意図されない。ここに列記された以外の、重合シリカ分子および／または銅（ヒドロキシ）種の表面との多重水素結合の特性を共有する化学物質が、この発明の概念を変えることなく用いられてもよい。スラリー媒質中の溶解された $\text{SiO}_2$  CMP副生成物の存在もまた沈殿および銅ステインをもたらし得るため、シリカの代わりにアルミナなどの他の研磨剤を用いる銅CMPに対するTaバリアスラリーにおいてもこれらの添加剤が用いられてもよい。この発明の範囲は請求項を考慮して解釈されるべきである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 銅メタライゼーションシステムで用いられる典型的なダマシン構造を示す図である。

【図2】 銅CMP後に見られるディッシング効果を示す図である。

【図3】 ダマシン処理中のTaバリア層のCMPの後のシリカ沈殿物および銅ステインを示す、SEM写真を示す図である。

【図4A】 PVA分子とシリカ表面との間の結合配置を示すと考えられる図である。

【図4B】 PAA分子とシリカ表面との間の結合配置を示すと考えられる図である。

【図4C】 PEG分子とシリカ表面との間の結合配置を示すと考えられる図である。

【図4D】 GEO分子とシリカ表面との間の結合配置を示すと考えられる図である。

【図4E】 DEG分子とシリカ表面との間の結合配置を示すと考えられる図である。

【図4F】  $\text{DMSiO-EO}$ 分子とシリカ表面との間の結合配置を示すと

考えられる図である。

【図4G】 GPO分子とシリカ表面との間の結合配置を示すと考えられる図である。

【図4H】 DCA分子とシリカ表面との間の結合配置を示すと考えられる図である。

【図4I】 PEI分子とシリカ表面との間の結合配置を示すと考えられる図である。

【図1】

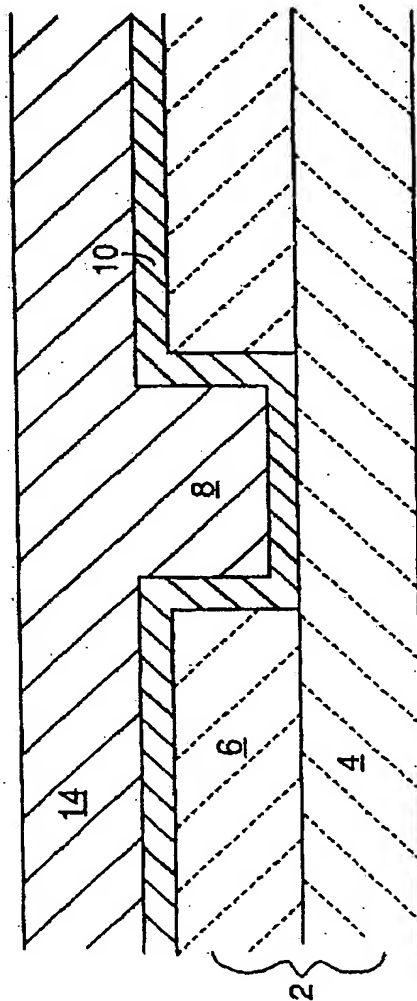


FIG. 1

【図2】

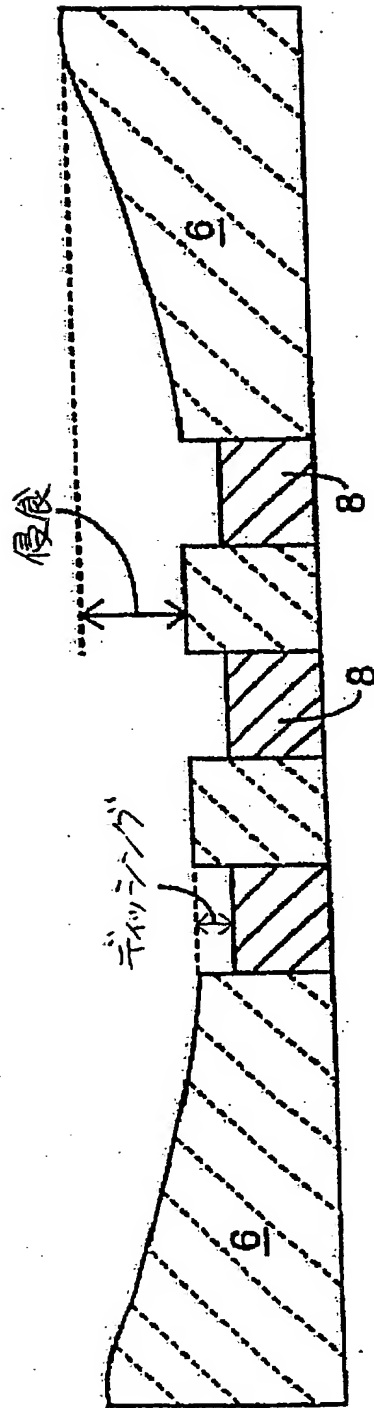


FIG. 2

【図3】

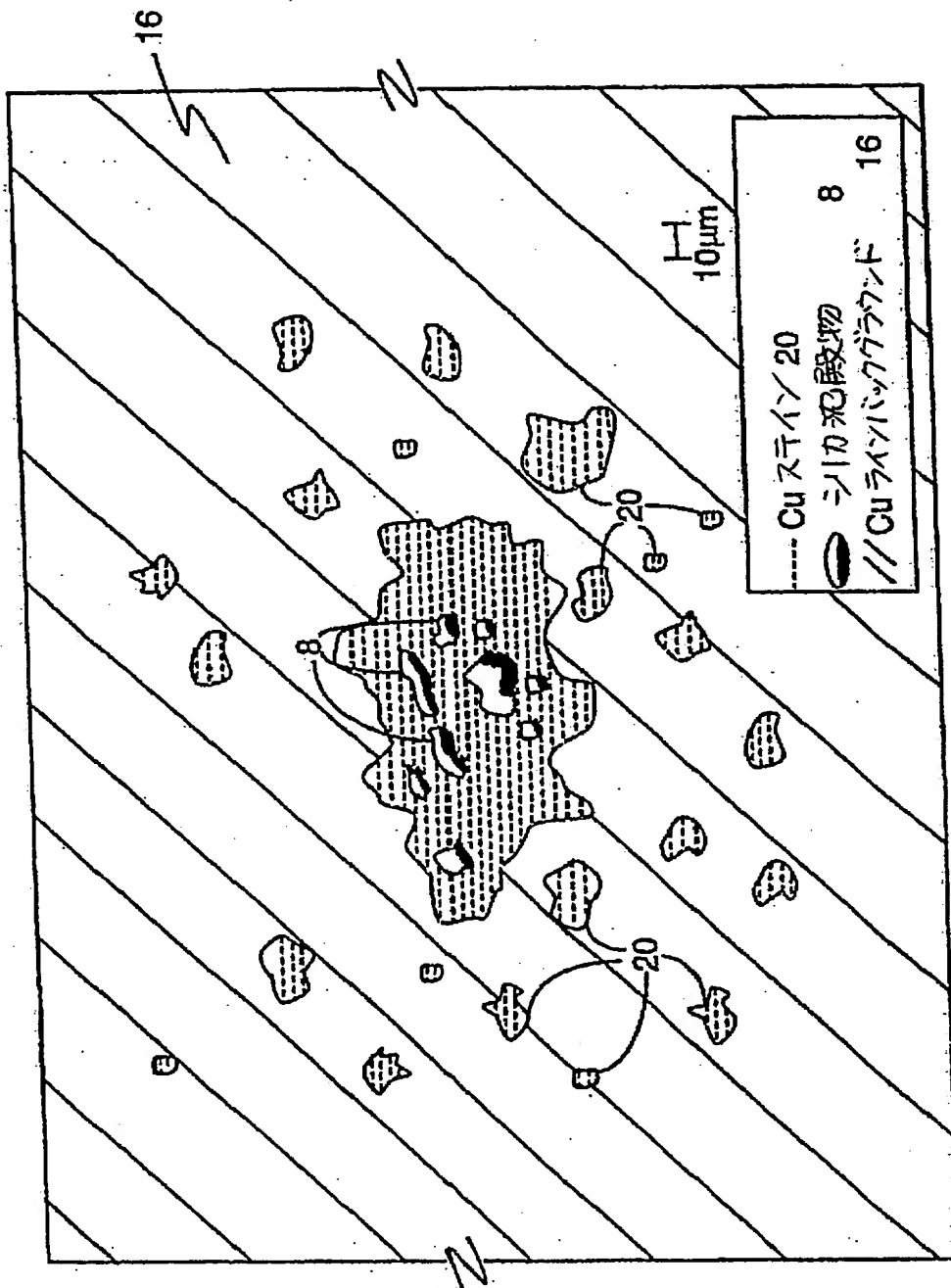


FIG. 3

【図4A】

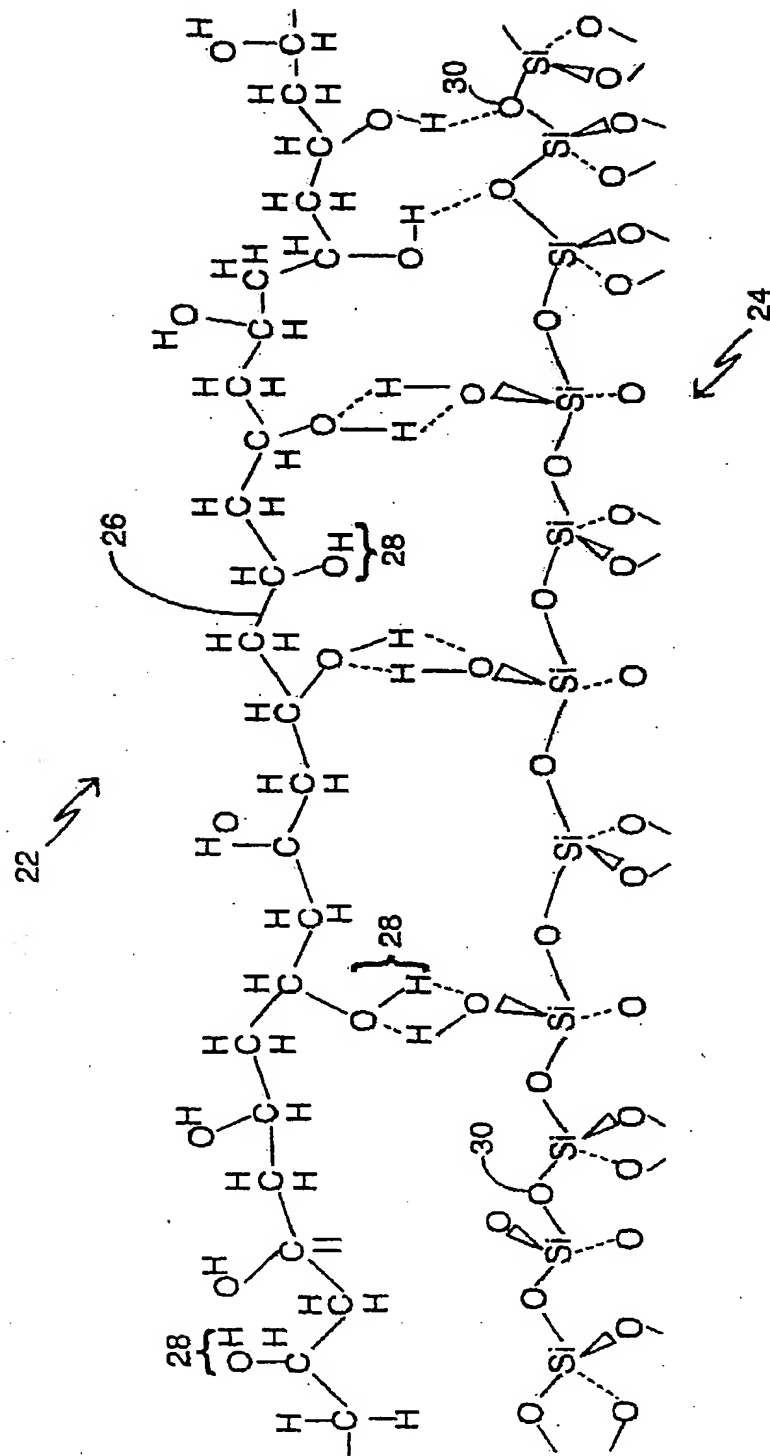


FIG. 4A



【図4B】

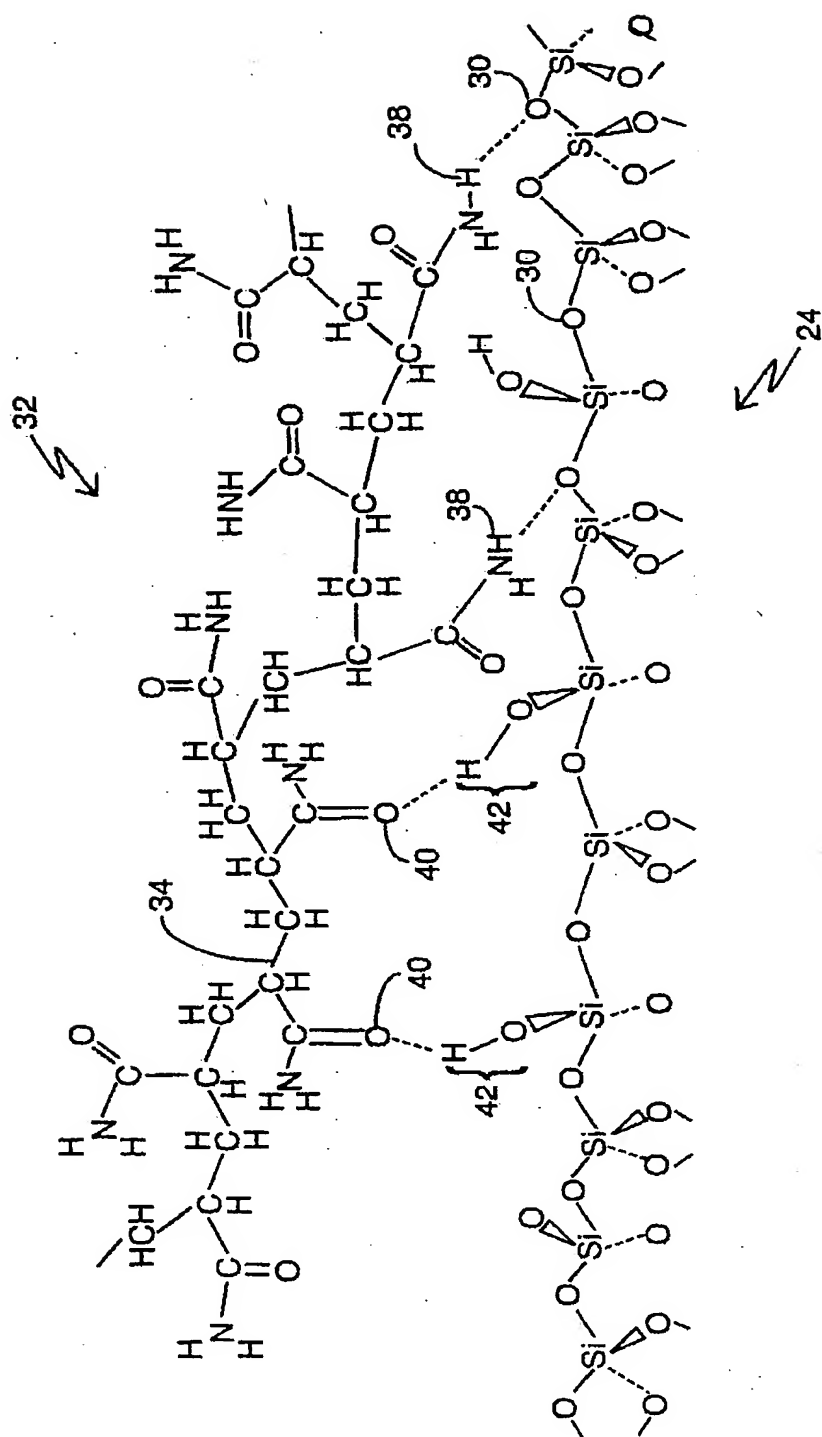


FIG. 4B

[図4C]

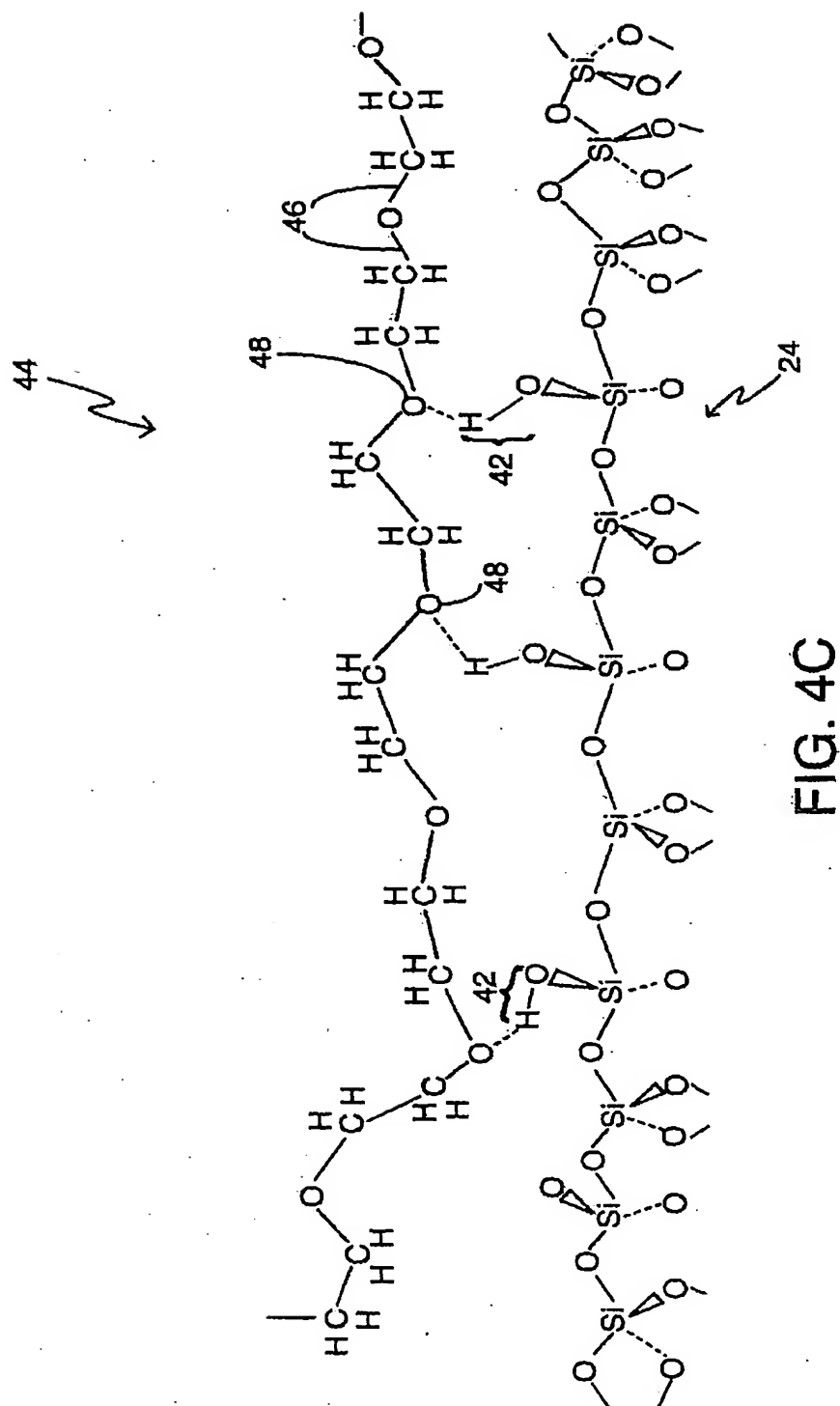


FIG. 4C

【図4D】

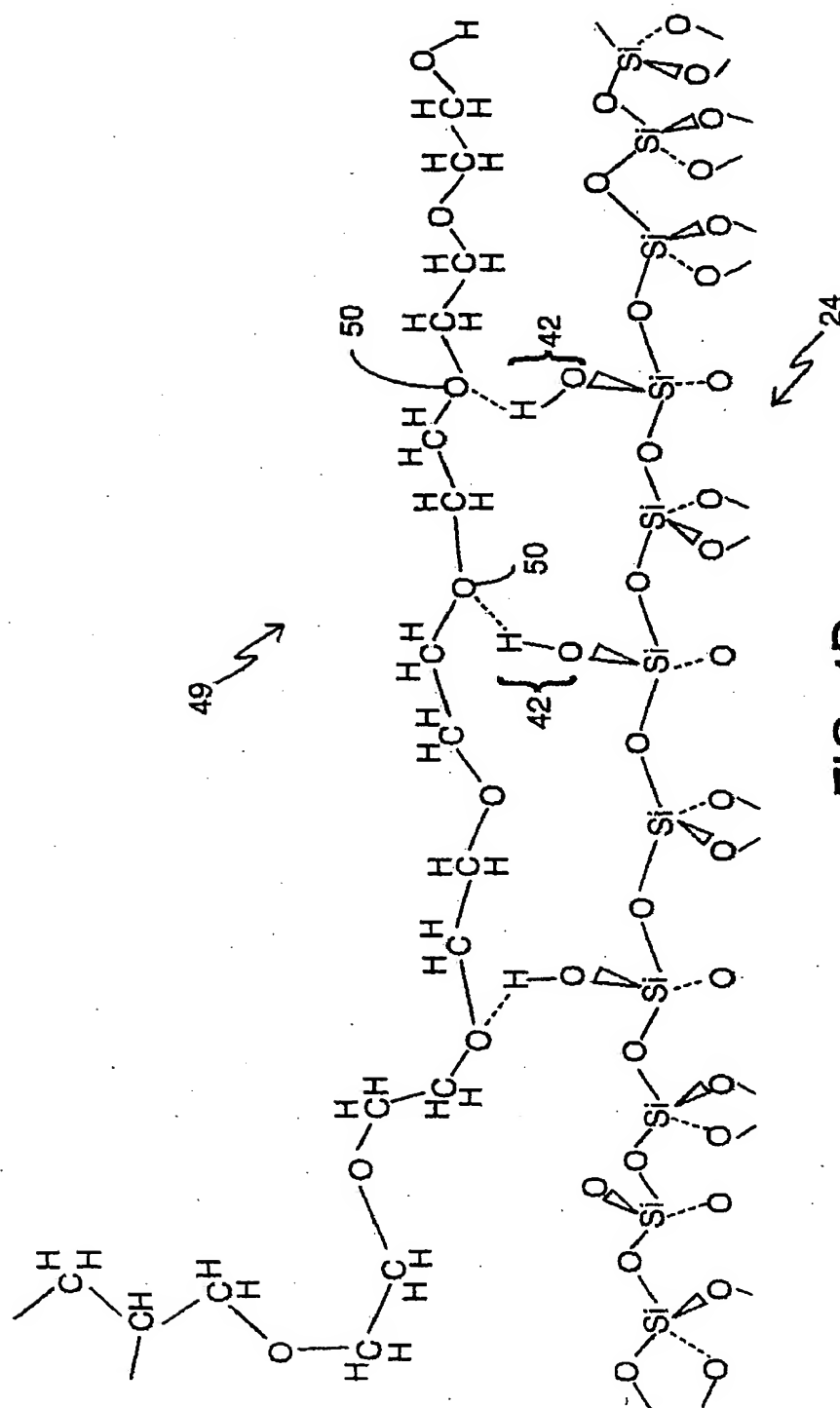
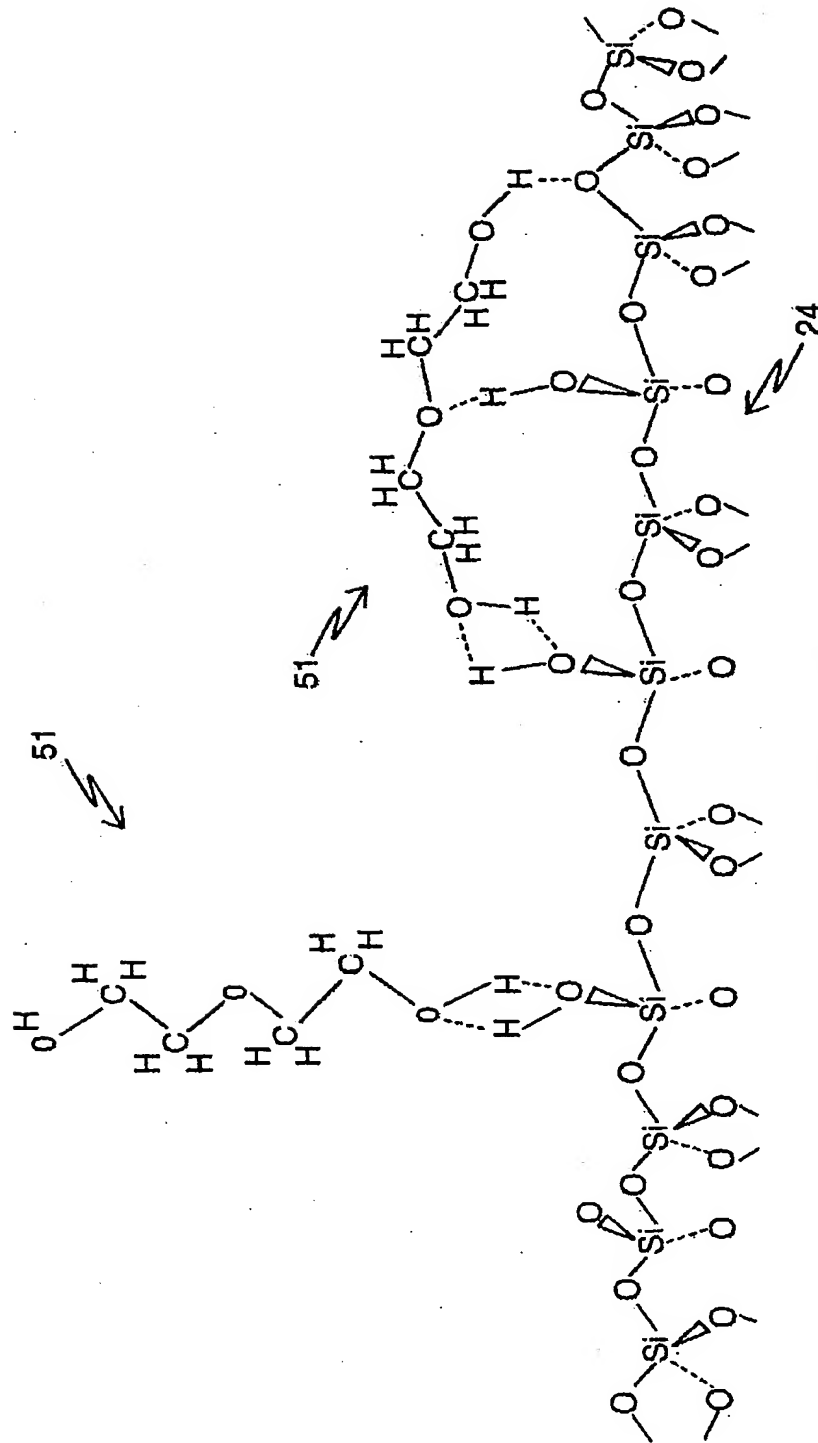


FIG. 4D

【図4E】



【図4F】

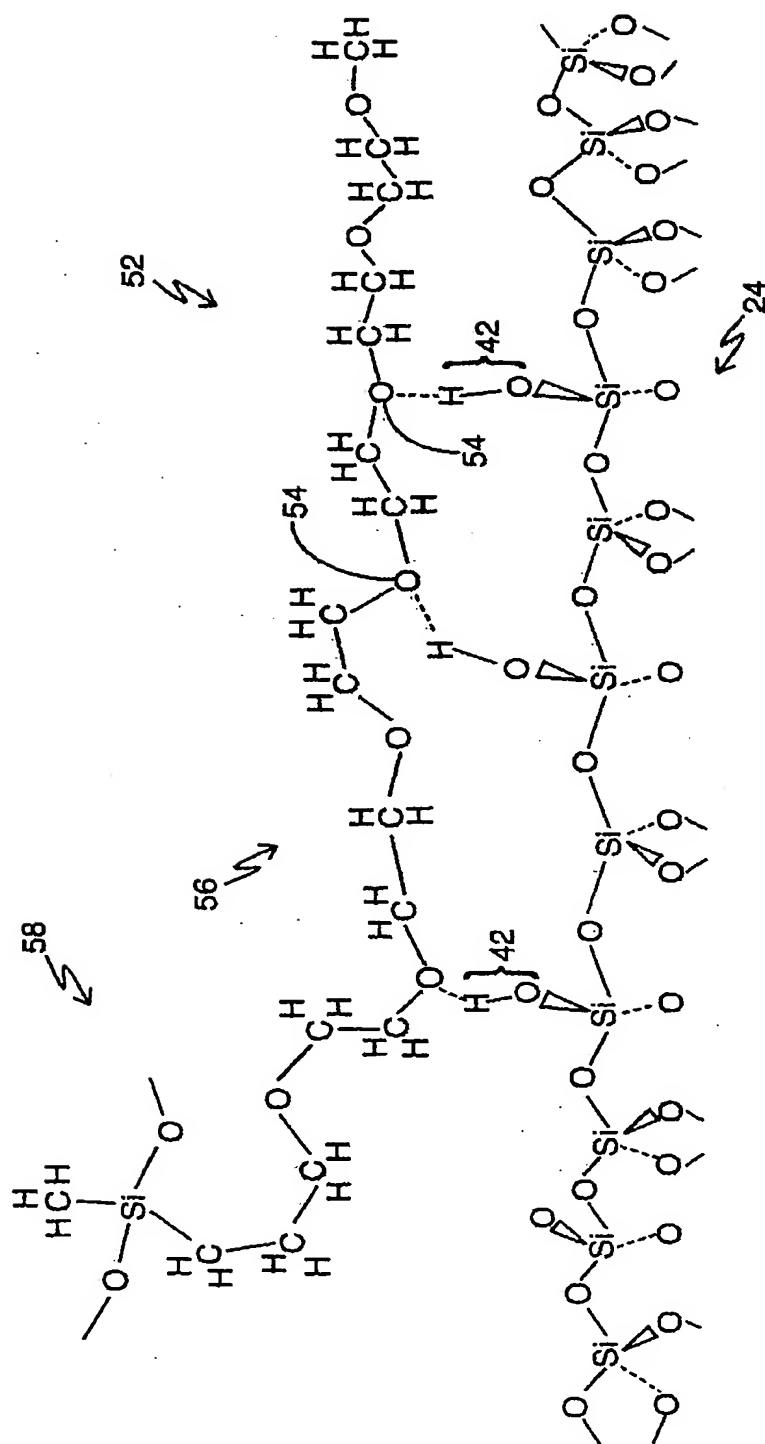


FIG. 4F

【図4G】

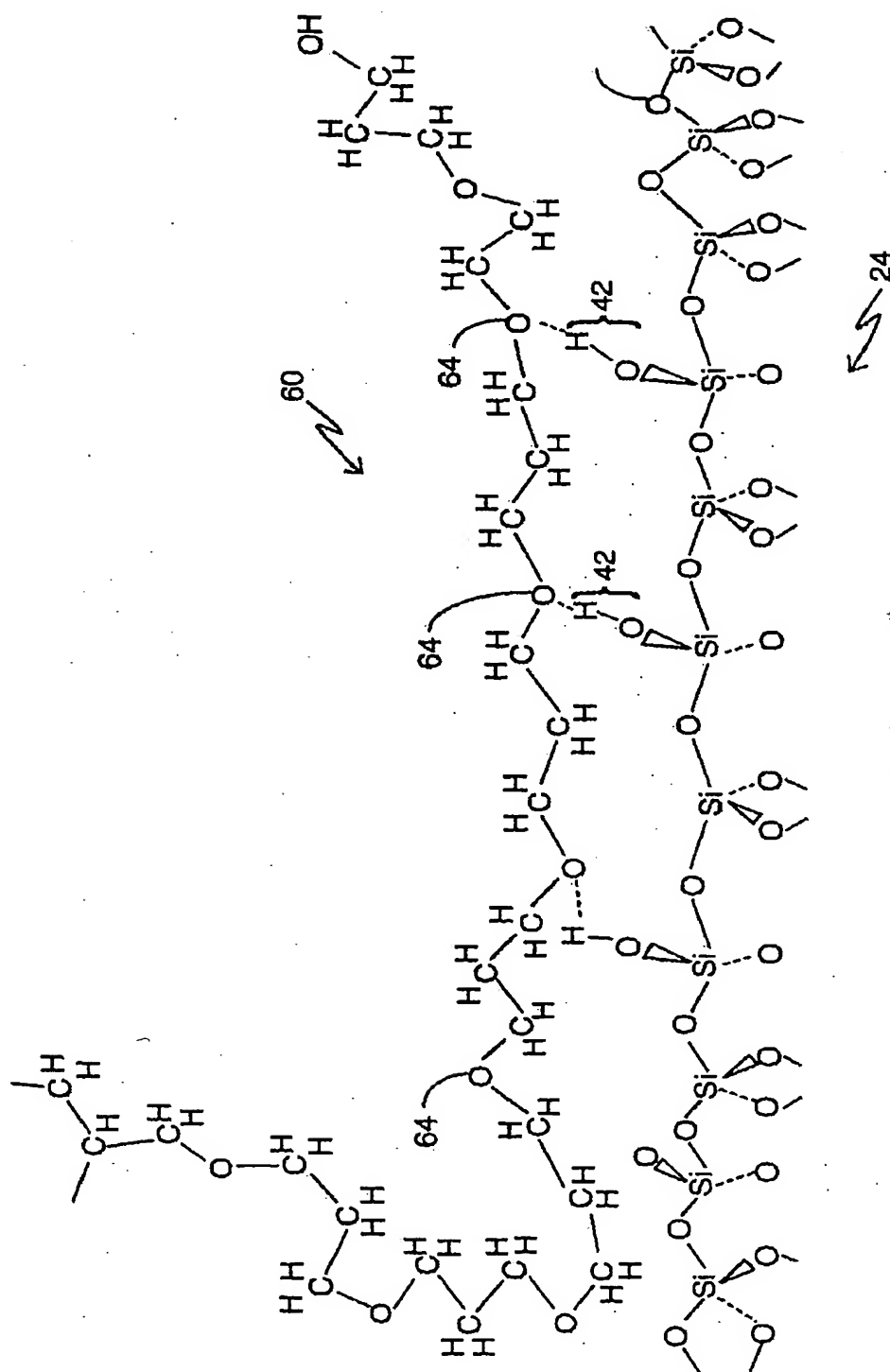


FIG. 4G

【図4H】

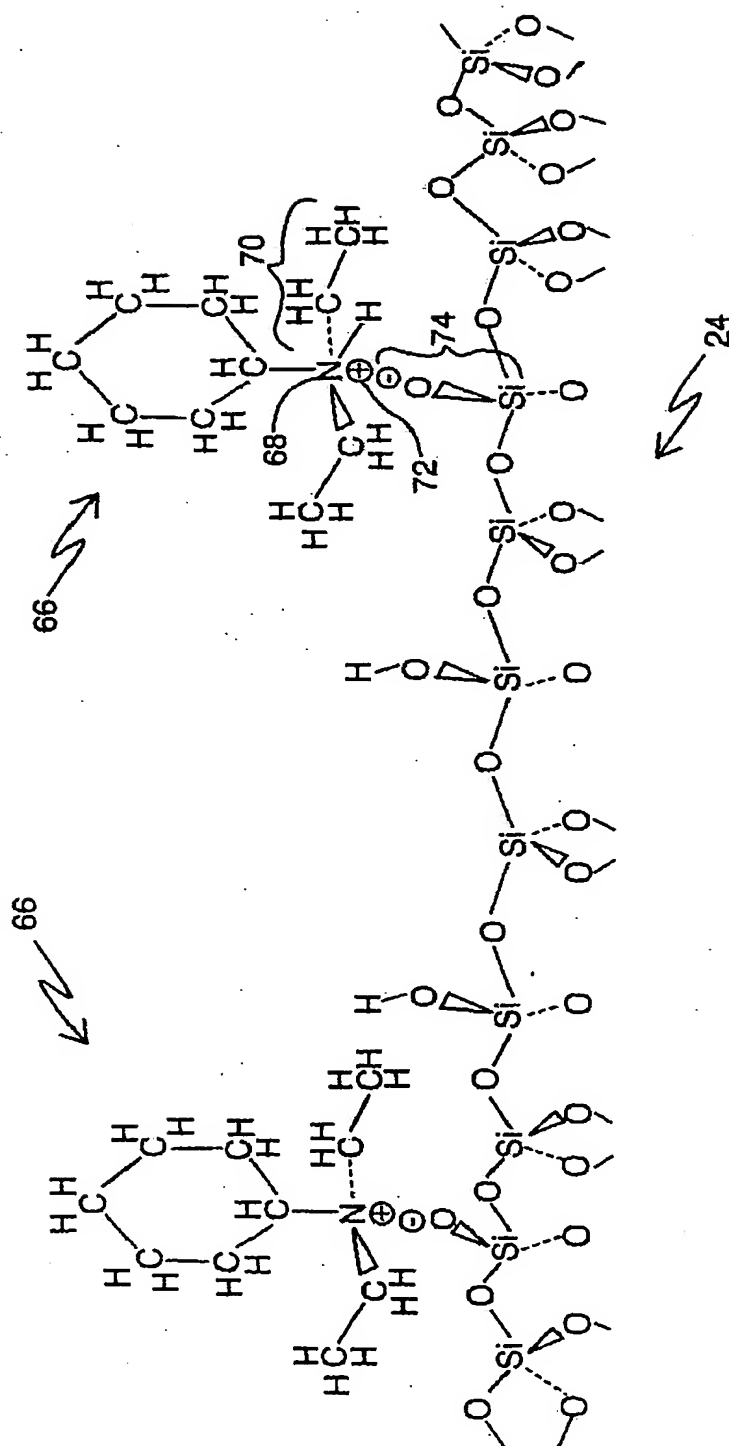


FIG. 4H

【図41】

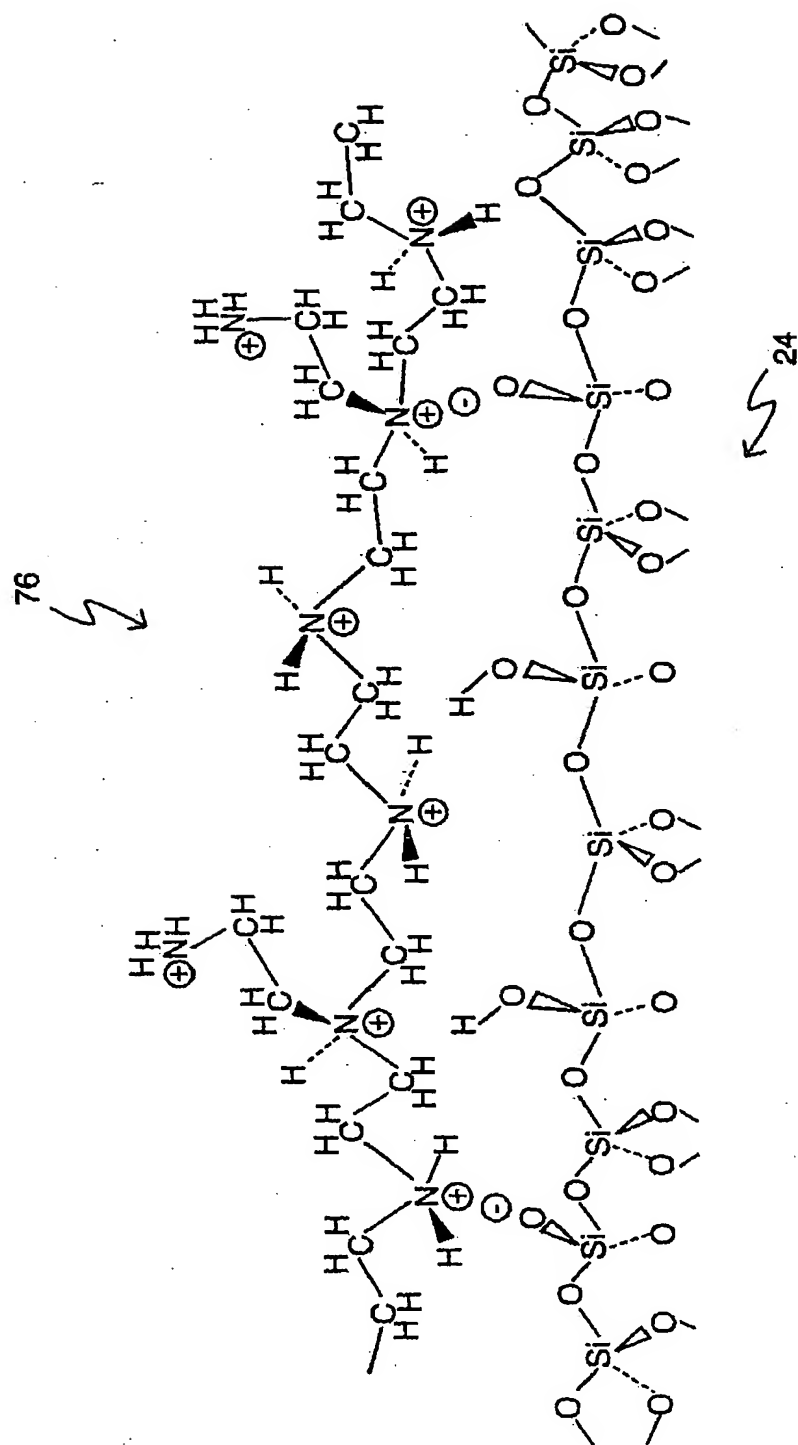


FIG. 41



【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成13年10月15日(2001. 10. 15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅およびシリカを含む集積回路メタライゼーション構造におけるTaバリア層を研磨するための化学機械研磨(CMP)スラリーであって、前記CMPスラリーは

水性媒質に懸濁される研磨剤粒子と、

銅腐食抑制化合物とを含み、

前記CMPスラリーは、

ポリビニルアルコール(PVA)と、PVA-ポリ(ビニルアセテート)共重合体と、PVA-ポリエチレン共重合体と、ソルビトールと、グリセロールと、ポリアクリルアミド(PAA)と、エチレングリコールと、ジ(エチレングリコール)と、ポリ(エチレングリコール)(PEG)と、グリセロールエトキシレート(GEO)と、ジメチルシロキサン-エチレンオキシド共重合体(DMSiO-EO)と、ポリエチレンオキシド界面活性剤と、ポリエチレンオキシド界面活性剤のペルフルオロ化類似物と、グリセロールプロポキシレート(GPO)とからなる群より選択される有機添加剤を付加的に含み、

前記有機添加剤の分子は前記銅および前記シリカの少なくとも1つに吸着しかつ複数の吸着化学結合を形成し、前記有機添加剤は前記銅および前記シリカの前記少なくとも1つと前記銅腐食抑制化合物との化学反応を抑止することを特徴とする、CMPスラリー。

【請求項2】 前記研磨剤粒子はシリカであり、前記銅腐食抑制化合物はトリアゾール含有化合物である、請求項1に記載のCMPスラリー。

【請求項3】 前記吸着化学結合は水素結合を含む、請求項1または2に記載

載のCMPスラリー。

【請求項4】 前記有機添加剤は、ジメチルシロキサン-エチレンオキシド共重合体(DMSiO-EO)と、オクチルフェノールポリエチレンオキシドと、ノニルフェノールポリエチレンオキシドと、ポリオキシエチレンラウリルエーテルと、ポリオキシエチレンセチルエーテルと、これらのうちいずれかのペルフルオロ化類似物とからなる群より選択される非イオン界面活性剤を含む、請求項1から3のいずれかに記載のCMPスラリー。

【請求項5】 前記吸着化学結合は静電結合である、請求項1または2に記載のCMPスラリー。

【請求項6】 前記有機添加剤は有機アミンである、請求項6に記載のCMPスラリー。

【請求項7】 前記有機添加剤は、PVA-18000と、DMSiO-EOと、GPO-1500と、PEG-10000と、PAA-10000とからなる群より選択される、請求項1または2に記載のCMPスラリー。

【請求項8】 前記研磨剤はキャボットSC113シリカ懸濁液である、請求項1から7のいずれかに記載のCMPスラリー。

【請求項9】 請求項1から8のいずれかに記載のCMPスラリーを用いる、銅およびシリカを含む集積回路メタライゼーション構造におけるTaバリア層を研磨するためのCMPプロセス。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0002】

【背景技術】

US-A-5 770 095は、化学機械研磨(CMP)スラリーを用いて金属膜が研磨される研磨方法を開示している。好ましい例では、CMPスラリー

は水溶液中にシリカ粒子を、金属エッチング材として水性グリシンを、金属と反応させることによって保護膜を形成するための化学薬剤としてのベンゾトリアゾールを含む。説明されるCMPスラリーは、添付の請求項1の前提部分の記載の特徴を含む。

集積回路装置が小型化され、半導体装置のジオメトリが0.18ミクロン最小フィーチャサイズに近づき、回路速度および性能が向上するにつれて、好ましい電気配線材料としてアルミニウムが銅に取り替えられた。より低い配線抵抗率、優れたエレクトロマイグレーション抵抗、および、バイアおよびコンタクトを効率的に満たすことを可能にする優れた堆積特性への必要性に答えるために、シリコン集積回路内の配線材料として銅が用いられるようになった。

【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|  |   |
|--|---|
| International Application No.<br>PCT/US 00/30354   |   |
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER<br>IPC 7 C09G1/02  |   |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |   |
| B. FIELDS SEARCHED<br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 7 C09G H01L C09K  |   |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  |   |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)<br>EPO-internal, WPI Data, PAJ, INSPEC  |   |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT   |   |
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  |
| X  | US 5 770 096 A (HIGUCHI MASATOSHI ET AL)<br>23 June 1998 (1998-06-23)<br>column 3, line 38-53<br>column 6, line 37-43                           |
| X  | US 5 897 375 A (GOMEZ JASON ET AL)<br>27 April 1999 (1999-04-27)<br>column 3, line 60 -column 4, line 2<br>column 4, line 54 -column 5, line 30 |
|  | Relevant to claim No.   |
|  | 1-3   |
|  | 1-3   |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.   |   |
| * Special categories of cited documents :<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"A" document member of the same patent family |   |
| Date of the actual completion of the international search<br>5 February 2001   | Date of mailing of the international search report<br>20/02/2001  |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl<br>Fax. (+31-70) 340-3016  | Authorized officer<br>Miller, A   |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 00/30354

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date      |
|---|---------------------|-----------------------------|--------------------------|
| US 5770095 A                              | 23-06-1998          | JP 8083780 A<br>KR 188365 B | 26-03-1996<br>01-06-1999 |
| US 5897375 A                              | 27-04-1999          | JP 11238709 A<br>SG 67572 A | 31-08-1999<br>21-09-1999 |

## フロントページの続き

| (51)Int. Cl. 7 | 識別記号   | F 1     | テ-マ-ド (参考) |
|----------------|--|---------|------------|
| C 0 9 K        | 3/14   | C 0 9 K | 3/14       |
|                |  |         | 5 5 0 Z    |
| (72)発明者        | サホタ, カシュミール・エス<br>アメリカ合衆国、94539 カリフォルニア<br>州、フレモント、スコフィールド・コー<br>ト、43067   |         |            |
| (72)発明者        | ショナウアー, ダイアナ・エム<br>アメリカ合衆国、95125 カリフォルニア<br>州、サン・ノゼ、ブレイス・アベニュー、<br>1136    |         |            |
| (72)発明者        | アバンジノ, ステイーブン・シィ<br>アメリカ合衆国、95014 カリフォルニア<br>州、クパーティノ、バーンハート・プレイ<br>ス、7504 |         |            |
| F ターム (参考)     | 3C047 FF08 GG20<br>3C058 AA07 CA01 DA02 DA12                               |         |            |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**